

## 明 細 書

### クロム塩水溶液及びその製造方法

#### 技術分野

[0001] 本発明は、クロム塩水溶液及びその製造方法に関する。

#### 背景技術

[0002] 各種のクロム塩水溶液のうち、硝酸クロム水溶液は金属の表面処理剤として用いられることが知られている。リン酸クロム水溶液は、例えば鉄、ニッケル、銅などの各種金属に亜鉛めっきを施した表面に、化成皮膜を形成するための処理液として用いられる(特許文献1参照)。

[0003] 従来、硝酸クロムやリン酸クロム、塩化クロムなどのクロム塩の製造方法としては、鉍石をアルカリ酸化焙焼して得た重クロム酸ソーダ溶液に硫酸を加え、有機物で還元して硫酸クロム溶液とし、これに苛性ソーダまたはソーダ灰を加えて水酸化クロムまたは炭酸クロムの沈澱を造り、濾過、水洗した後、硝酸、リン酸又は塩酸を加えて溶解する方法が知られている。あるいは、炭素還元剤を用いてクロム鉍石を電気炉で還元して得た高炭素フェロクロムを硫酸で抽出処理し、この溶液を電気分解して金属クロムとし、金属クロムに硝酸又は塩酸を加えて硝酸クロム又は塩化クロムを製造する方法も知られている。

[0004] 更に硝酸クロムに関しては、三酸化クロムに硝酸を硝酸クロムの生成当量以上に配合して三酸化クロム-硝酸混合溶液を準備する段階、前記段階によって得られた三酸化クロム-硝酸混合溶液に単糖類、二糖類あるいはでんぷん類から選ばれる炭水化物から誘導されるアルコール、アルデヒド、カルボン酸又はこれらの混合物からなる有機還元剤を過剰に混じて三酸化クロムを還元して硝酸クロムを生成させる段階を順次行う方法も知られている(例えば、特許文献2参照)。

[0005] 塩化クロムに関しては、本出願人は、クロム酸水溶液に塩酸、及びクロム酸と反応してほとんど炭酸ガスと水に分解し得る有機還元剤を反応させて高純度塩化クロム水溶液を製造する方法を提案した(例えば特許文献3参照)。

[0006] 従来法のうち、水酸化クロムを硝酸で溶解する方法は、硫酸クロムに苛性ソーダま

たはソーダ灰を加えて得た水酸化クロム沈殿の水洗が大変難しく、水酸化クロム中のナトリウムまたは硫酸塩等の不純物を除くことができない問題を有している。

[0007] 特許文献2記載の方法では、例えば三酸化クロムに硝酸を硝酸クロム当量以上に混合することは、六価のクロムを減らすのに有効である。しかし条件によっては、添加した還元剤が三酸化クロムではなく硝酸と反応してしまい、その結果NO<sub>x</sub>が発生することがある。そのため、脱NO<sub>x</sub>の装置が必要なばかりでなく、急激な反応によって危険な状態になることもある。

[0008] 特許文献1:特開2003-268562号公報

特許文献2:特開2002-339082号公報

特許文献3:特開平1-176227号公報

#### 発明の開示

[0009] 従って本発明の目的は、前述した従来技術が有する種々の欠点を解消し得るクロム塩水溶液及びその製造方法を提供することにある。

[0010] 本発明は、シュウ酸の含有量がクロムに対して8重量%以下であることを特徴とするクロム塩水溶液を提供することにより前記目的を達成したものである。

#### 発明を実施するための最良の形態

[0011] 以下、本発明をその好ましい実施形態に基づき説明する。本発明のクロム塩水溶液は、有機物の一種であるシュウ酸の含有量が低レベルであることによって特徴付けられる。詳細には、シュウ酸の含有量が低レベルであると、本発明のクロム塩水溶液を金属の表面処理に用いた場合に、極めて優れた光沢の製品が得られることが判明した。先に説明した特許文献2に記載の技術では六価のクロムを還元させるために、でんぷんやブドウ糖など炭素数の多い有機還元剤を用いていることに起因して、水溶液中に存在しているシュウ酸の量が本発明よりも高いレベルになっている。

[0012] 本発明のクロム塩水溶液中におけるシュウ酸の量は、クロムに対して8重量%以下、好ましくは6重量%以下、更に好ましくは4重量%以下、一層好ましくは実質的に含まないという低レベルなものである。シュウ酸の量は、例えばイオンクロマトグラフィーによって測定することができる。本発明のクロム塩水溶液におけるシュウ酸の含有量の下限值に特に制限はないが、後述する製造方法を用いるとシュウ酸を実質的に含

まないという極めて低いレベルにすることができる。

[0013] 本発明のクロム塩水溶液は、全有機炭素(以下TOCともいう)が低レベルであることによっても特徴付けられる。本発明者らの検討の結果、前述したシュウ酸の含有量が低レベルであることに加え、TOCが低レベルであると、本発明のクロム塩水溶液を金属の表面処理剤として用いた場合に、一層優れた光沢の製品が得られることが判明した。

[0014] TOCとは、有機物として溶液中に残留しているCの総量である。本発明のクロム塩水溶液は、TOCがクロムに対して好ましくは4重量%以下、好ましくは2重量%以下という低レベルのものである。先に述べた特許文献2では、六価のクロムを確実に三価のクロムに還元させるために、硝酸クロム水溶液中に0.3重量%以上のTOCが必要であることが記載されている。しかし本発明者らがTOCに関して詳細に検討を行ったところ、TOCの量を増やすと、クロム塩水溶液を金属の表面処理剤として用いた場合に十分な光沢が得られないことが判明した。本発明のクロム塩水溶液を、後述する製造方法で製造すれば、TOCが低レベルであっても、六価のクロムを確実に消滅させることができる。本発明のクロム塩水溶液におけるTOCの下限值に特に制限はないが、後述する製造方法を用いると、例えば塩化クロムの場合には0.5重量%、リン酸クロムの場合には0.5重量%、硝酸クロムの場合には0.1重量%という極めて低レベルとすることができる。

[0015] 本発明のクロム塩水溶液中のTOCは、例えば島津製作所製のTOC500型全有機炭素計によって測定することができる。

[0016] 本発明のクロム塩水溶液は、シュウ酸含有量が少なく、また好ましくはTOCが低レベルであるにもかかわらず、水溶液中に六価のクロムが実質的に存在していない。従って本発明のクロム塩水溶液には、環境負荷が小さいという利点がある。かかる水溶液は、後述する製造方法によって好適に製造される。

[0017] 本発明に係るクロム塩としては、塩化クロム、硝酸クロム、リン酸クロムなどが代表的なものとして挙げられる。しかしこれらに制限されるものではない。

[0018] 本発明のクロム塩が塩化クロムである場合、塩化クロム水溶液は、組成式 $\text{Cr}(\text{OH})_x\text{Cl}_y$ (式中、 $0 \leq x \leq 2$ 、 $1 \leq y \leq 3$ 、 $x+y=3$ で表される)化合物を含むものである。本

発明の塩化クロム水溶液は、多くの場合 $\text{CrCl}_3$ 換算で25重量%以上の水溶液であり、好ましくは35重量%以上の水溶液である。41重量%を超えると、条件によっては結晶が析出してしまふ。前記組成式で表される化合物には、 $\text{CrCl}_3$ で表される塩化クロムの他に、この塩素の一部を水酸基で置換した化合物である塩基性塩化クロム、即ち前記組成式において $0 < x \leq 2$ 、 $1 \leq y < 3$ 、 $x + y = 3$ で表される化合物が含まれる。塩基性塩化クロムの例としては $\text{Cr}(\text{OH})_{0.5}\text{Cl}_{2.5}$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})\text{Cl}_2$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cl}$ 等が挙げられる。なお以下の説明において、塩化クロムというときには、文脈によって $\text{CrCl}_3$ で表される塩化クロムを意味する場合と、塩基性塩化クロムを意味する場合とがある。また両者を総称して単に塩化クロムと呼ぶ場合もある。

[0019] 前記の組成式で表される化合物は、本発明の塩化クロム水溶液中にそれぞれ単独で存在していてもよく、或いは2種以上の任意の組み合わせで存在していてもよい。2種以上を組み合わせることで、具体的な用途にふさわしい溶液を調製することができる。

[0020] 本発明の塩化クロム水溶液が、前記の組成式中 $x = 0$ で $y = 3$ の場合、該水溶液の20℃での比重は好ましくは1.25～1.46である。

[0021] 一方、本発明の塩化クロム水溶液が塩基性塩化クロム水溶液である場合には、該水溶液は20℃での比重が好ましくは1.35～1.44、更に好ましくは1.40～1.44である。水溶液の比重がこの範囲内であれば、長期間保存しても液の偏重が発生せず、塩化クロムの結晶が析出しにくいので好ましい。比重を前記範囲内とするためには、例えば次に述べるように、塩基性塩化クロムにおける塩素とクロムとのモル比( $\text{Cl}/\text{Cr}$ )を1以上3未満とすればよい。

[0022] 塩基性塩化クロム水溶液においては、塩基性塩化クロムにおける塩素とクロムとのモル比( $\text{Cl}/\text{Cr}$ )が好ましくは1以上3未満である。当該モル比がこの範囲内であれば、塩化クロムの結晶が発生しにくくなる。本発明においては、前述した比重及び塩素とクロムとのモル比が、塩化クロムの結晶化を一層効果的に防ぐうえで重要な要因となる。

[0023] 塩基性塩化クロムにおける塩素とクロムとのモル比を前記の範囲内とするためには、例えば後述する製造方法を用いればよい。

- [0024] 塩基性塩化クロム水溶液における塩基性塩化クロムの濃度は、具体的な用途に応じて適切に調整される。一般にCr換算で8.2重量%以上、特に11.4重量%以上であることが好ましい。濃度の上限は特に制限されないが14重量%、特に13.5%程度であることが適切である。塩基性塩化クロムの濃度は、イオン交換水や純水などの希釈水を加えることにより容易に調整できる。従って本発明の塩基性塩化クロム水溶液においては、塩化クロムの濃度を使用目的に応じて自由に調整することができるという利点がある。
- [0025] 本発明のクロム塩が硝酸クロムである場合、硝酸クロム水溶液は、組成式 $\text{Cr}(\text{OH})_x(\text{NO}_3)_y$ (式中、 $0 \leq x \leq 2$ 、 $1 \leq y \leq 3$ 、 $x+y=3$ で表される)化合物を含むものである。本発明の硝酸クロム水溶液は、多くの場合Cr( $\text{NO}_3$ )<sub>3</sub>換算で25重量%以上の水溶液であり、好ましくは35重量%以上の水溶液である。41重量%を超えると、条件によっては結晶が析出してしまふ。前記組成式で表される化合物には、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ で表される硝酸クロムの他に、この硝酸根の一部を水酸基で置換した化合物である塩基性硝酸クロム、例えば $\text{Cr}(\text{OH})_{0.5}(\text{NO}_3)_{2.5}$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)$ 等が含まれる。
- [0026] 前記組成式で表される化合物は、本発明の硝酸クロム水溶液中にそれぞれ単独で存在していてもよく、或いは2種以上の任意の組み合わせで存在していてもよい。2種以上を組み合わせることで、具体的な用途にふさわしい溶液を調製することができる。
- [0027] 本発明のクロム塩がリン酸クロムである場合、リン酸クロム水溶液は、組成式 $\text{Cr}(\text{H}_{3-3/n}\text{PO}_4)_n$ (式中、 $n$ は $2 \leq n \leq 3$ の数を示す)で表されるリン酸クロム(例えば重リン酸クロム)を含む水溶液である。前記組成式で表されるリン酸クロムには、 $\text{Cr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ の他に、 $\text{Cr}(\text{H}_{1.5}\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Cr}(\text{H}_{1.8}\text{PO}_4)_{2.5}$ 等が含まれる。
- [0028] 前記組成式で表される化合物は、本発明のリン酸クロム水溶液中にそれぞれ単独で存在していてもよく、或いは2種以上の任意の組み合わせで存在していてもよい。2種以上を組み合わせることで、具体的な用途にふさわしい溶液を調製することができる。
- [0029] 六価のクロム化合物は侵食性や酸化性を有するので、これを原料として得られるク

ロム塩水溶液には不純物金属イオン、特にNa及びFeが不可避免的に多量に混入する。これに対して、本発明のクロム塩水溶液はこれらのイオンの含有量が極めて少ないことによっても特徴付けられる。このような高純度のクロム塩水溶液は、特にこれをクロム触媒の原料として用いられる水酸化クロムの製造に用いると、高純度の水酸化クロムが得られるという有利な効果が奏されるので好ましい。不純物金属イオンの濃度測定には、例えばICP-AESが用いられる。

[0030] クロム塩水溶液中の不純物金属イオンは、Naが好ましくは30ppm以下、更に好ましくは20ppm以下という低いレベルになっている。Feに関しては、好ましくは20ppm以下、更に好ましくは10ppm以下となっている。なお、この濃度は、クロム塩が塩化クロムの場合には、 $\text{CrCl}_3$ として40重量%換算あたりの濃度である。クロム塩が硝酸クロムの場合には、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ として40重量%換算あたりの濃度である。クロム塩がリン酸クロムの場合には、 $\text{Cr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ として40重量%換算あたりの濃度である。

[0031] 前述した不純物金属イオンの含有量が極めて少ないことに加えて、本発明のクロム塩水溶液は、不純物陰イオン、特に塩化物イオン及び硫酸イオンの含有量が極めて少ないことによっても特徴付けられる。とりわけリン酸クロム水溶液に関しては、該水溶液中の不純物陰イオンは、Clが好ましくは10ppm以下、更に好ましくは5ppm以下という低レベルになっている。 $\text{SO}_4$ に関しては、好ましくは100ppm以下、更に好ましくは50ppm以下となっている。

[0032] 本発明のクロム塩水溶液は、Crと結合していないフリーの対イオン、例えば塩素イオンや硝酸イオンを実質的に含まないことによっても特徴付けられる。フリーの対イオンを実質的に含まないことは、本発明のクロム塩水溶液を高濃度で長期保管する場合に結晶の析出を抑えることができるという有利な効果が奏されるので好ましい。高濃度とは、例えばクロム塩が硝酸クロムの場合には、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  40%の濃度をいう。

[0033] 本発明のクロム塩水溶液は、例えば金属の表面処理用、触媒用として好ましく使用することができる。特に金属の表面処理に用いた場合には、光沢に優れた製品が得られるという利点がある。

[0034] 次に本発明のクロム塩水溶液の好適な製造方法について説明する。まず、本発明のクロム塩水溶液の一例として塩化クロム水溶液の好適な製造方法について説明す

る。該製造方法は、クロム酸水溶液に、反応の第一段階として、有機還元剤を添加してクロム酸の一部を先行して還元し、次いで、塩酸と有機還元剤とを混合して添加し、反応を完結させる点に特徴を有する。

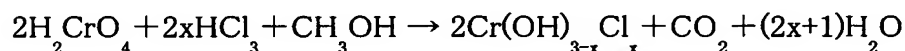
- [0035] まず、原料であるクロム酸水溶液は、例えばクロム鉱石をアルカリ酸化焙焼して得たクロム酸ソーダを出発原料とし、種々の精製処理を施して得た三酸化クロムを水に溶解して得られる。このようにして得られたクロム酸水溶液は、硫酸クロムに苛性ソーダ又はソーダ灰を加えて得られた水酸化クロムや炭酸クロムを原料として調製されたクロム酸水溶液や、高炭素フェロクロムを硫酸又は塩酸で溶解して得られたクロム酸水溶液に比べてFe、Na、Mg、Al、Ca、Ni、Mo、W等の不純物が極めて少ないものである。
- [0036] なお、クロム酸水溶液は反応系において溶液であればよく、当初の反応時に三酸化クロムを使用することも可能である。しかし、多くの場合はこれに水を加え、溶解して調製された水溶液を使用する。クロム酸水溶液の濃度に特に制限はないが、一般的な範囲として20〜60重量%であることが好ましい。
- [0037] クロム酸水溶液に添加される有機還元剤としては、後述の還元反応において炭酸ガスと水とに殆ど分解し、実質的に有機分解物が残らないものであれば特に限定されない。例えばメタノール等の一価アルコール、エチレングリコール、トリメチレングリコール等の二価アルコールが好適に使用される。他の有機還元剤としては、グルコースなどの単糖類、マルトースなどの二糖類、でんぷんなどの多糖類を用いることができるが、炭素数の多い糖類を用いると有機分解物が残りやすく、シュウ酸の含有量を低レベルにすることが容易でない。またシュウ酸を含むTOCを低レベルにすることが容易でない。従って本製造方法においては、シュウ酸が生成しにくく且つTOCを低レベルにすることが容易な還元剤である一価又は二価アルコールを用いることが好ましい。また、一価又は二価アルコールを用いると、化学量論量に近い還元反応を得やすいという利点もある。これらの観点から低級アルコール（例えば炭素数4以下のアルコール）、特にメタノール、エチレングリコール又はトリメチレングリコールを用いることが好ましく、とりわけメタノールを用いることが好ましい。
- [0038] 有機還元剤は、そのまま希釈せずにクロム酸水溶液に添加してもよく、或いは水に

希釈した状態で添加してもよい。水に希釈する場合は、有機還元剤の濃度を10～30重量%程度にすることが、操作性および反応の管理の点から好ましい。

[0039] 有機還元剤と共にクロム酸水溶液に添加される塩酸としては、工業用のものを用いることができ、合成塩酸又は副生塩酸のいずれでも良い。通常は濃度が35重量%、比重1.15のものが用いられる。しかしこれに限定されない。これらの諸原料は本発明の目的上可及的に高濃度のものを用いることが望ましい。

[0040] まず、反応の第一段階として有機還元剤をクロム酸水溶液に添加し、クロム酸の一部を先行して還元した後、塩酸と有機還元剤を混合してクロム酸水溶液に添加する。それぞれの添加速度に特に制限はない。特許文献2記載の方法のように、あらかじめ酸とクロム酸水溶液と混合しておき、有機還元剤を添加する方法では、塩化クロムの製造においては、酸化還元反応の反応熱による温度上昇に伴って、塩化クロミルが発生するので危険である。

[0041] 有機還元剤として例えばメタノールを用いた場合における本製造方法の反応式は以下の通りである(式中xは0以上3以下の数を表す)。



[0042] 前記の反応式に示すように、クロム酸を塩化クロムに転換するのに要する塩酸の理論量(化学量論量)をa、クロム酸を還元するのに要する有機還元剤の理論量(化学量論量)をbとしたとき、還元剤を添加している間は常にa<bの関係を維持することが好ましい。添加方法は、前述の通り、反応の第一段階として、有機還元剤を添加してクロム酸の一部を先行して還元し、次いで塩酸と還元剤との混合溶液を添加する。この添加方法は、高度な管理を必要とせず、常にa<bの関係を維持でき、操作性の点から好ましい方法である。これによって、三価のクロムと結合していない塩酸とクロム酸が反応し、塩化クロミルを発生するのを抑制するという有利な効果が奏される。

[0043] 有機還元剤をクロム酸水溶液に添加することで酸化還元反応が開始する。反応はかなりの発熱を伴って速やかに進行する。反応温度は、通常90～110℃である。発生した水蒸気は、コンデンサーによって冷却して反応系内に還流させる。

[0044] 塩基性塩化クロム水溶液を得る場合には、塩酸を、クロム酸に対して、1モル当量以上3モル当量未満で添加すればよい。

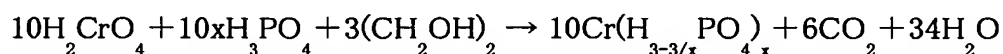


[0045] 反応終了後、暫時熟成させ、そのまま製品とすることができる。熟成は、30分以上、90～110℃で行うことが好ましい。かかる熟成は、溶液中に存在する $\text{Cr}^{6+}$ を実質的に0にすることと、シュウ酸の含有量をクロムに対して8重量%以下にすることが主な目的である。必要に応じて更に有機還元剤を加えて残存している $\text{Cr}^{6+}$ を完全に還元する。また、必要に応じ塩酸を加え、クロムイオンと塩素イオンとのモル比を微調整してもよい。

[0046] 次に本発明のクロム塩水溶液の他の例としてリン酸クロム水溶液の好適な製造方法について説明する。なお本製造方法において特に説明しない点については、先に述べた塩化クロムの製造方法に関する説明が適宜適用される。本製造方法は、クロム酸水溶液に、リン酸並びに一価アルコール及び二価アルコールから選ばれる少なくとも1種の有機還元剤を添加することに特徴を有する。

[0047] リン酸(オルトリン酸)と有機還元剤をクロム酸水溶液に添加する順序に特に制限はない。例えばリン酸と有機還元剤と同時にかつ別々に添加することができる。あるいはリン酸と有機還元剤と混合し、混合液をクロム酸水溶液に添加することもできる。好ましくは、クロム酸水溶液に予めリン酸を混合し、反応系内の酸性度を高めておき、次いで有機還元剤を添加する。これによって、シュウ酸の生成を一層抑えることができる。リン酸(オルトリン酸)としては、工業用のものを用いることができる。通常は濃度が75重量%以上のものが用いられる。しかしこれに限定されない。これらの諸原料は本発明の目的上可及的に高濃度のものを用いることが望ましい。

[0048] 有機還元剤として例えばエチレングリコールを用いた場合における本製造方法の反応式は以下の通りである(式中 $x$ は $2 \leq x \leq 3$ の数を表す)。



[0049] 有機還元剤をクロム酸及びリン酸混合水溶液に添加することで酸化還元反応が開始する。反応はかなりの発熱を伴って速やかに進行する。反応温度は、通常90～110℃である。発生した水蒸気は、コンデンサーによって冷却して反応系内に還流させる。

[0050] 反応終了後、暫時熟成させ、そのまま製品とすることができる。熟成は、30分以上、90～110℃で行うことが好ましい。かかる熟成は、溶液中に存在する $\text{Cr}^{6+}$ を実質的に

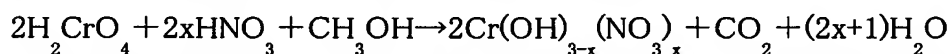
0にすることと、シュウ酸の含有量をクロムに対して8重量%以下にすることが主な目的である。必要に応じて更に有機還元剤を加えて残存している $\text{Cr}^{6+}$ を完全に還元する。また、必要に応じリン酸を加え、クロムイオンとリン酸イオンとのモル比を微調整してもよい。

[0051] 次に本発明のクロム塩水溶液の更に他の例として硝酸クロム水溶液の好適な製造方法について説明する。なお本製造方法において特に説明しない点については、先に述べた塩化クロム及びリン酸クロムの製造方法に関する説明が適宜適用される。本製造方法は、クロム酸水溶液に、硝酸と有機還元剤とを別々に且つ同時に添加する点に特徴を有する。

[0052] 有機還元剤と共にクロム酸水溶液に添加される硝酸としては、工業用のものを用いることができ、合成硝酸又は副生硝酸のいずれでも良い。通常は濃度が67.5重量%、比重1.4のものが用いられる。しかしこれに限定されない。これらの諸原料は本発明の目的上可及的に高濃度のものを用いることが望ましい。

[0053] 硝酸及び有機還元剤は、同時にかつ別々にクロム酸水溶液に添加される。硝酸及び有機還元剤の添加速度に特に制限はない。「別々に」とは、硝酸と有機還元剤とを混合した状態で添加しないことを意味する。有機還元剤と硝酸とを混合すると、両者が反応して $\text{NO}_x$ が発生するので危険である。また、特許文献2記載の方法のように、硝酸とクロム酸の混合液に還元剤を添加する方法を用いると、条件によっては添加した還元剤がクロム酸ではなく硝酸と反応してしまい、 $\text{NO}_x$ が発生することがある。そのため、脱 $\text{NO}_x$ の装置が必要なばかりでなく、急激な反応によって危険な状態になることもある。

[0054] 有機還元剤として例えばメタノールを用いた場合における本製造方法の反応式は以下の通りである(式中 $x$ は0以上3以下の数を表す)。



[0055] 前記の反応式に示すように、クロム酸を硝酸クロムに転換するのに要する硝酸の理論量(化学量論量)を $a$ 、クロム酸を還元するのに要する有機還元剤の理論量(化学量論量)を $b$ としたとき、硝酸及び有機還元剤を同時にかつ別々に添加している間は、常に $a < b$ の関係となるように両者を添加することが好ましい。これによって、三価の

クロムと結合していない硝酸と還元剤が反応し、 $\text{NO}_x$ を発生するのを抑制するという有利な効果が奏される。 $a$ と $b$ との関係は、 $a/b$ が1未満、特に0.9以下であると一層好ましい。

[0056] 硝酸及び有機還元剤をクロム酸水溶液に添加することで酸化還元反応が開始する。反応はかなりの発熱を伴って速やかに進行する。反応温度は、通常90〜110℃である。発生した水蒸気は、コンデンサーによって冷却して反応系内に還流させる。

[0057] 本製造方法においては、硝酸及び有機還元剤を同時に且つ別々に添加するに先立ち、有機還元剤のみをクロム酸水溶液に添加することが好ましい。この理由は、有機還元剤を先行させ、有機還元剤の添加終了後に硝酸を添加し終わることで、反応系内の $a/b$ が常に上記の値以下とすることができるためである。

[0058] 先に有機還元剤をクロム酸水溶液に添加している状態下に、併せて硝酸を添加する。これによって両者が同時に且つ別々に添加される。

[0059] 反応終了後、暫時熟成させ、そのまま製品とすることができる。熟成は、30分以上、90〜110℃で行うことが好ましい。かかる熟成は、溶液中に存在する $\text{Cr}^{6+}$ を実質的に0にすることと、シュウ酸の含有量をクロムに対して8重量%以下にすることが主な目的である。必要に応じて更に有機還元剤を加えて残存している $\text{Cr}^{6+}$ を完全に還元する。また、必要に応じ硝酸を加え、クロムイオンと硝酸イオンとのモル比を微調整してもよい。

[0060] 以上の各製造方法で得られた各種のクロム塩水溶液は、シュウ酸の含有量が低レベルであり、しかも六価のクロムが実質的に存在していない。得られた各種のクロム塩水溶液は、必要であればこれを加熱濃縮し、冷却させることによりクロム塩の結晶を得ることができる。得られたクロム塩結晶はシュウ酸の含有量がクロムに対して2重量%以下、好ましくは実質的に含まないという低レベルのものとなる。また六価のクロムを実質的に含有していない。

[0061] 前記の加熱濃縮では、クロム塩水溶液中の水分を除去すれば良い。加熱濃縮は反応が完結した後でも、反応中に行っても良い。反応中に加熱濃縮する場合には、発生した水蒸気をコンデンサーによって凝縮させ、その水を反応系外へ抜き取ることで濃縮を行うと効率が良く、工業的に有利である。

## 実施例

[0062] 以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。特に断らない限り「%」は「重量%」を意味する。

[0063] [実施例1-1]

コンデンサー付ガラス製反応容器に、水を251.6g入れ、更に三酸化クロム253.1gを投入し、充分攪拌して溶解し、50%のクロム酸水溶液とした。還元剤としてはメタノールを用いた。反応の第一段階として、99.5%メタノール12.2gに水を48.4g加えた20%のメタノール水溶液を1.0g/minの速度で定量ポンプを用いてクロム酸水溶液に添加した。この添加速度は20%メタノール水溶液60.6gを約1時間で添加する速度である。また、99.5%メタノール12.2gは、クロム酸を30%還元するのに相当する量である。

[0064] 第一段階の還元剤添加終了後、99.5%メタノール28.4gと35%塩酸789.5gの混合溶液817.9gを6.8g/minの速度で添加した。この添加速度は、メタノールと塩酸の混合溶液817.9gを2時間で添加する速度である。反応中に、327.7gの凝縮水を系外へ抜き取り、濃縮を行った。還元剤と塩酸の混合溶液の添加終了後、熟成を30分継続した。このときの温度は105℃であった。熟成後、残存の $\text{Cr}^{6+}$ をチェックし、メタノール水溶液を追加してさらに熟成を継続した。以下に述べるジフェニルカルバジット法にて $\text{Cr}^{6+}$ の発色がなくなったことを確認して反応終了とした。反応中に塩化クロミルの発生はみられなかった。得られた塩化クロム水溶液の組成は以下の通りであった。

[0065] <ジフェニルカルバジット法による六価クロムの検出方法>

反応液を少量時計皿に取り、(1+5)硫酸を3〜5滴滴下し、これにジフェニルカルバジットを滴下し、赤紫に変色しない点を還元反応の終点とした。

[0066] [表1]

CrCl <sub>3</sub>	40.5%
Cr	13.3%
Cl	27.2%
Cl/Crモル比	3.00
比重	1.44
Cr <sup>6+</sup>	検出されず
シュウ酸(対Cr)	検出されず
TOC(対Cr)	0.5%
Fe	6ppm
Na	20ppm
Cu	検出されず

[0067]      [実施例1-2]

コンデンサー付ガラス製反応容器に、60%クロム酸水溶液420.6g及び水84.1gを入れ、充分攪拌して、50%のクロム酸水溶液とした。還元剤としてはエチレングリコールを用いた。反応の第一段階として、98.5%エチレングリコール14.3gに水を56.2g加えた20%のエチレングリコール水溶液を1.2g/minの速度で定量ポンプを用いてクロム酸水溶液に添加した。この添加速度は20%エチレングリコール水溶液70.5gを約1時間で添加する速度である。また、98.5%エチレングリコール14.3gは、クロム酸を30%還元するのに相当する量である。

[0068]      第一段階の還元剤添加終了後、98.5%エチレングリコール33.4gと35%塩酸789.5gの混合溶液822.9gを6.9g/minの速度で添加した。この添加速度は、エチレングリコールと塩酸の混合溶液822.9gを2時間で添加する速度である。反応中に、331.5gの凝縮水を系外へ抜き取り、濃縮を行った。還元剤と塩酸の混合溶液の添加終了後、熟成を30分継続した。このときの温度は105℃であった。熟成後、残存のCr<sup>6+</sup>をチェックし、エチレングリコール水溶液を追加してさらに熟成を継続した。ジフェニルカルバジット法にてCr<sup>6+</sup>の発色がなくなったことを確認して反応終了とした。反応中に塩化クロミルの発生はみられなかった。得られた塩化クロム水溶液の組成は以下の通りであった。

[0069]      [表2]

CrCl <sub>3</sub>	40.5%
Cr	13.3%
Cl	27.4%
Cl/Crモル比	3.02
比重	1.44
Cr <sup>6+</sup>	検出されず
シュウ酸(対Cr)	1.5%
TOC(対Cr)	0.8%
Fe	5ppm
Na	18ppm
Cu	検出されず

[0070] [実施例1-3]

コンデンサー付ガラス製反応容器に、60%液体クロム酸420.6g、水151.1gをいれ、充分攪拌して、44%のクロム酸水溶液とした。還元剤としては99.5%メタノールを用いた。反応の第一段階として、99.5%メタノール12.2gに水を48.4g加えた20%のメタノール水溶液を1.0g/minの速度で定量ポンプを用いてクロム酸水溶液に添加した。この添加速度は20%メタノール水溶液60.6gを約1時間で添加する速度である。また、99.5%メタノール12.2gは、クロム酸を30%還元するのに相当する量である。

[0071] 第一段階の還元剤添加終了後、99.5%メタノール28.4gと35%塩酸394.8gの混合溶液423.2gを3.5g/minの速度で添加した。この添加速度は、メタノールと塩酸の混合溶液423.2gを2時間で添加する速度である。還元剤と塩酸の混合溶液の添加終了後、熟成を30分継続した。このときの温度は105℃であった。熟成後、残存のCr<sup>6+</sup>をチェックし、メタノール水溶液を追加してさらに熟成を継続した。ジフェニルカルバジット法にてCr<sup>6+</sup>の発色がなくなったことを確認して反応終了とした。反応中に塩化クロミルの発生はみられなかった。得られた塩化クロム水溶液の組成は以下の通りであった。

[0072] [表3]

Cr(OH) <sub>1.5</sub> Cl <sub>1.5</sub>	33.3%
Cr	13.2%
Cl	13.6%
Cl/Crモル比	1.51
比重	1.36
Cr <sup>6+</sup>	検出されず
シュウ酸(対Cr)	検出されず
TOC(対Cr)	1.7%
Fe	6ppm
Na	20ppm
Cu	検出されず

[0073]      [実施例1-4]

コンデンサー付ガラス製反応容器に、水を256.0g入れ、更に三酸化クロム256.0gを投入し、充分攪拌して溶解し、50%のクロム酸水溶液とした。還元剤としては98.5%エチレングリコールを用いた。反応の第一段階として、98.5%エチレングリコール15.0gに水を38.9g加えた27%のエチレングリコール水溶液を0.9g/minの速度で定量ポンプを用いてクロム酸水溶液に添加した。この添加速度は27%エチレングリコール水溶液53.9gを約1時間で添加する速度である。また、98.5%エチレングリコール15.0gは、クロム酸を31%還元するのに相当する量である。

[0074]      第一段階の還元剤添加終了後、98.5%エチレングリコール33.3gと35%塩酸399.7gの混合溶液433.0gを3.6g/minの速度で添加した。この添加速度は、エチレングリコールと塩酸の混合溶液433.0gを2時間で添加する速度である。還元剤と塩酸の混合溶液の添加終了後、熟成を30分継続した。このときの温度は105℃であった。熟成後、残存のCr<sup>6+</sup>をチェックし、エチレングリコール水溶液を追加してさらに熟成を継続した。ジフェニルカルバジット法にてCr<sup>6+</sup>の発色がなくなったことを確認して反応終了とした。反応中に塩化クロミルの発生はみられなかった。得られた塩化クロム水溶液の組成は以下の通りであった。

[0075]      [表4]

Cr(OH) <sub>1.5</sub> Cl <sub>1.5</sub>	35.2%
Cr	14.0%
Cl	16.0%
Cl/Crモル比	1.68
比重	1.39
Cr <sup>6+</sup>	検出されず
シュウ酸(対Cr)	2.9%
TOC(対Cr)	2.9%
Fe	8ppm
Na	22ppm
Cu	検出されず

[0076]      [実施例1-5]

コンデンサー付ガラス製反応容器に、60%液体クロム酸420.6g、水84.1gをいれ、充分攪拌して、50%のクロム酸水溶液とした。還元剤としては99.5%メタノールを用いた。反応の第一段階として、99.5%メタノール12.2gに水を48.4g加えた20%のメタノール水溶液を1.0g/minの速度で定量ポンプを用いてクロム酸水溶液に添加した。この添加速度は20%メタノール水溶液60.6gを約1時間で添加する速度である。また、99.5%メタノール12.2gは、クロム酸を30%還元するのに相当する量である。

[0077]      第一段階の還元剤添加終了後、99.5%メタノール28.4gと35%塩酸526.4gの混合溶液554.8gを4.6g/minの速度で添加した。この添加速度は、メタノールと塩酸の混合溶液554.8gを2時間で添加する速度である。反応中に、64.6gの凝縮水を系外へ抜き取り、濃縮を行った。還元剤と塩酸の混合溶液の添加終了後、熟成を30分継続した。このときの温度は105℃であった。熟成後、残存のCr<sup>6+</sup>をチェックし、メタノール水溶液を追加してさらに熟成を継続した。ジフェニルカルバジット法にてCr<sup>6+</sup>の発色がなくなったことを確認して反応終了とした。反応中に塩化クロミルの発生はみられなかった。得られた塩化クロム水溶液の組成は以下の通りであった。

[0078]      [表5]



Cr(OH)Cl <sub>2</sub>	36.0%
Cr	13.4%
Cl	18.2%
Cl/Crモル比	1.99
比重	1.43
Cr <sup>6+</sup>	検出されず
シュウ酸(対Cr)	検出されず
TOC(対Cr)	1.2%
Fe	6ppm
Na	21ppm
Cu	検出されず

[0079]      [実施例1-6]

コンデンサー付ガラス製反応容器に、60%液体クロム酸420.6g、水84.1gをいれ、充分攪拌して、50%のクロム酸水溶液とした。還元剤としては99.5%メタノールを用いた。反応の第一段階として、99.5%メタノール12.2gに水を48.4g加えた20%のメタノール水溶液を1.0g/minの速度で定量ポンプを用いてクロム酸水溶液に添加した。この添加速度は20%メタノール水溶液60.6gを約1時間で添加する速度である。また、99.5%メタノール12.2gは、クロム酸を30%還元するのに相当する量である。

[0080]      第一段階の還元剤添加終了後、99.5%メタノール28.4gと35%塩酸658.0gの混合溶液686.4gを5.7g/minの速度で添加した。この添加速度は、メタノールと塩酸の混合溶液686.4gを2時間で添加する速度である。反応中に、196.2gの凝縮水を系外へ抜き取り、濃縮を行った。還元剤と塩酸の混合溶液の添加終了後、熟成を30分継続した。このときの温度は105℃であった。熟成後、残存のCr<sup>6+</sup>をチェックし、エチレングリコール水溶液を追加してさらに熟成を継続した。ジフェニルカルバジット法にてCr<sup>6+</sup>の発色がなくなったことを確認して反応終了とした。反応中に塩化クロミルの発生はみられなかった。得られた塩化クロム水溶液の組成は以下の通りであった。

[0081]      [表6]

Cr(OH) <sub>0.5</sub> Cl <sub>2.5</sub>	38.3%
Cr	13.4%
Cl	22.5%
Cl/Crモル比	2.47
比重	1.43
Cr <sup>6+</sup>	検出されず
シュウ酸(対Cr)	検出されず
TOC(対Cr)	0.9%
Fe	4ppm
Na	23ppm
Cu	検出されず

[0082]      [実施例1-7]

コンデンサー付ガラス製反応槽に、60%クロム酸水溶液105.2kg及び水21.0kgを入れ、充分攪拌して、50%のクロム酸水溶液とした。還元剤としてはメタノールを用いた。反応の第一段階として、99.5%メタノール3.0kgに水を12.0kg加えた20%のメタノール水溶液を0.25kg/minの速度で定量ポンプを用いてクロム酸水溶液に添加した。この添加速度は20%メタノール水溶液15.0kgを約1時間で添加する速度である。また、99.5%メタノール3.0kgは、クロム酸を30%還元するのに相当する量である。

[0083]      第一段階の還元剤添加終了後、99.5%メタノール7.1kgと35%塩酸197.4kgの混合溶液204.5kgを1.70kg/minの速度で添加した。この添加速度は、メタノールと塩酸の混合溶液204.5kgを2時間で添加する速度である。反応中に、114.4kgの凝縮水を系外へ抜き取り、濃縮を行った。還元剤と塩酸の混合溶液の添加終了後、熟成を30分継続した。このときの温度は105℃であった。熟成後、残存のCr<sup>6+</sup>をチェックし、エチレングリコール水溶液を追加してさらに熟成を継続した。ジフェニルカルバジット法にてCr<sup>6+</sup>の発色がなくなったことを確認して反応終了とした。反応中に塩化クロミルの発生はみられなかった。反応終了後、常温まで冷却し、一昼夜攪拌を継続した。析出した結晶を遠心分離機で分離し、塩化クロムの結晶61kgを回収した。得られた結晶はX線回折にてCrCl<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>Oであることが確認された。得られた塩化クロム結晶の組成は以下の通りであった。

## [0084] [表7]

CrCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	97.8%
Cr	19.1%
Cl	39.0%
Cl/Crモル比	3.00
Cr <sup>6+</sup>	検出されず
シュウ酸(対Cr)	検出されず
TOC(対Cr)	0.1%
Fe	15ppm
Cu	検出されず

## [0085] [比較例1-1]

コンデンサー付ガラス製反応容器に、水を251.6g入れ、更に三酸化クロム253.1gを投入し、充分攪拌して溶解し、50%のクロム酸水溶液とした。還元剤としてはグルコースを用いた。反応の第一段階として、97%グルコース17.6gに水を67.6g加えた20%のグルコース水溶液を1.4g/minの速度で定量ポンプを用いてクロム酸水溶液に添加した。この添加速度は20%グルコース水溶液85.2gを約1時間で添加する速度である。また、97%グルコース17.6gは、クロム酸を30%還元するのに相当する量である。

[0086] 第一段階の還元剤添加終了後、97%グルコース41.0gと35%塩酸789.5gの混合溶液830.5gを6.9g/minの速度で添加した。この添加速度は、グルコースと塩酸の混合溶液830.5gを2時間で添加する速度である。反応中に、337.0gの凝縮水を系外へ抜き取り、濃縮を行った。還元剤と塩酸の混合溶液の添加終了後、熟成を30分継続した。このときの温度は105℃であった。熟成後、残存のCr<sup>6+</sup>をチェックし、グルコース水溶液を追加してさらに熟成を継続した。ジフェニルカルバジット法にてCr<sup>6+</sup>の発色がなくなったことを確認して反応終了とした。反応中に塩化クロミルの発生はみられなかった。得られた塩化クロム水溶液の組成は以下の通りであった。

## [0087] [表8]

CrCl <sub>3</sub>	40.4%
Cr	13.3%
Cl	27.0%
Cl/Crモル比	2.99
比重	1.45
Cr <sup>6+</sup>	検出されず
シュウ酸(対Cr)	8.3%
TOC(対Cr)	4.5%
Fe	6ppm
Na	22ppm
Cu	検出されず

## [0088] [性能評価]

実施例1-1〜1-6及び比較例1-1で得られた塩化クロム水溶液を用いてクロメート処理液を建浴し、亜鉛めっき鋼板のテストピースを浸漬、乾燥してクロメート処理を行った。処理後の光沢の程度を評価した。その結果を以下の表9に示す。表9中、◎は光沢が非常に良好であることを示し、○は光沢が良好であることを示し、×は光沢が充分でないことを示す。

## [0089] [表9]

	クロメート処理
実施例1-1	◎
実施例1-2	○
実施例1-3	◎
実施例1-4	○
実施例1-5	◎
実施例1-6	◎
比較例1-1	×

[0090] 表9に示す結果から明らかなように、実施例の塩化クロム水溶液(本発明品)を用いると、クロメート処理による光沢が優れたものになることが判る。

[0091] 更に、実施例1-4及び1-5並びに比較例1-1で得られた塩化クロム水溶液について、結晶化の起こりやすさを評価した。各サンプルを50mlのポリ容器に40ml程度入れ、蓋をして室温およびマイナス0度以下の環境下に放置した後に目視で結晶の有

無を観察した。結晶の有無については微細な結晶であってもそれが核として成長する可能性が有るため、結晶として判別した。結果を表10に示す。

[0092] [表10]

保存期間	環境温度					
	室 温			マイナス 0℃以下		
	実施例1-4	実施例1-5	比較例1-1	実施例1-4	実施例1-5	比較例1-1
1ヶ月	なし	なし	なし	なし	なし	あり
3ヶ月	なし	なし	なし	なし	なし	あり
1ヶ年	なし	なし	なし	なし	なし	あり

[0093] 表10に示すように、実施例1-4及び1-5で得られた溶液は、マイナス0度以下に保存しても結晶が観察されないことが判る。これに対して、従来の塩化クロム水溶液の液組成の代表例である比較例1-1で得られた溶液は、0度近辺で保存すると結晶が観察された。

[0094] [実施例2-1]

コンデンサー付きのガラス製反応容器に60%クロム酸水溶液242.9gを入れた。これに水121.5gと571.4gの75%リン酸を投入し、充分攪拌してクロム酸及びリン酸の混合水溶液を作成した。これとは別に、あらかじめ98.5%のエチレングリコール27.5gに水75.2gを加え、26%に希釈しておいたエチレングリコール水溶液を3時間かけて添加した。その後熟成を30分継続した。このときの温度は108℃であった。熟成後、残存の $\text{Cr}^{6+}$ をチェックし、エチレングリコール水溶液を追加してさらに熟成を継続した。ジフェニルカルバジット法にて $\text{Cr}^{6+}$ の発色がなくなったことを確認して反応終了とした。得られたリン酸クロム水溶液の組成は以下の通りであった。

[0095] [表11]

$\text{Cr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$	50.4%
$\text{Cr}^{6+}$	検出されず
TOC(対Cr)	0.5%
シュウ酸(対Cr)	0.1%
Fe	5ppm
Na	20ppm
Cl	10ppm
$\text{SO}_4$	45ppm

## [0096] [実施例2-2]

コンデンサー付きのガラス製反応容器に、水を387.3g入れ、更に三酸化クロム122.8gを投入し、充分攪拌して溶解した。次いで320.0gの75%リン酸を投入し、クロム酸及びリン酸の混合水溶液を作成した。これとは別に、あらかじめ99.5%のメタノール19.7gに水177.1gを加え、10%に希釈しておいたメタノール水溶液を3時間かけて添加した。その後熟成を30分継続した。このときの温度は108℃であった。熟成後、残存の $\text{Cr}^{6+}$ をチェックし、メタノール水溶液を追加してさらに熟成を継続した。ジフェニルカルバジット法にて $\text{Cr}^{6+}$ の発色がなくなったことを確認して反応終了とした。得られたリン酸クロム水溶液の組成は以下の通りであった。

## [0097] [表12]

$\text{Cr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	30.3%
$\text{Cr}^{6+}$	検出されず
TOC(対Cr)	1.6%
シュウ酸(対Cr)	検出されず
Fe	6ppm
Na	18ppm
Cl	10ppm
$\text{SO}_4$	20ppm

## [0098] [比較例2-1]

実施例2-1で用いたエチレングリコールに代えてグルコースを用いる以外は実施例2-1と同様にしてリン酸クロム水溶液を得た。得られたリン酸クロム水溶液の組成は以下の通りであった。

## [0099] [表13]

$\text{Cr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$	50.3%
$\text{Cr}^{6+}$	検出されず
TOC(対Cr)	3.9%
シュウ酸(対Cr)	9.2%
Fe	4ppm
Na	22ppm
Cl	10ppm
$\text{SO}_4$	30ppm

## [0100] [性能評価]

実施例2-1、2-2及び比較例2-1で得られたリン酸クロム水溶液を用いてクロメート処理液を建浴し、亜鉛めっき鋼板のテストピースを浸漬、乾燥してクロメート処理を行った。処理後の光沢の程度を評価した結果を以下の表14に示す。表14中、○は光沢が良好であることを示し、×は光沢が充分でないことを示す。

## [0101] [表14]

	クロメート処理
実施例 2 - 1	○
実施例 2 - 2	○
比較例 2 - 1	×

[0102] 表14に示す結果から明らかなように、実施例のリン酸クロム水溶液(本発明品)を用いると、クロメート処理による光沢が優れたものになることが判る。

## [0103] [実施例3-1]

コンデンサー付ガラス製反応容器に、水を251.6g入れ、更に三酸化クロム168.6gを投入し、充分攪拌して溶解し、40%のクロム酸水溶液とした。還元剤としては99.5%メタノール27.0gに水を119.2g加えた18%のメタノール水溶液を用いた。このメタノール水溶液を1.22g/minの速度で定量ポンプを用いてクロム酸水溶液に添加した。この添加速度は、18%メタノール水溶液146.2gを2時間で添加する速度である。

[0104] メタノール水溶液の添加開始から12分後に、67.5%の硝酸水溶液470.6gを3.92g/minの速度でメタノール水溶液とは別に添加した。この添加速度は、メタノール水溶液の添加時間と同様に、2時間で硝酸水溶液を添加する速度である。メタノール水溶液添加終了時の、硝酸の理論量a及びメタノールの理論量bの比、a/bは0.9であった。メタノール水溶液の添加終了後、12分後に硝酸水溶液の添加も終了した。その後熟成を30分継続した。このときの温度は105℃であった。熟成後、残存の $\text{Cr}^{6+}$ をチェックし、メタノール水溶液を追加してさらに熟成を継続した。ジフェニルカルバジット法にて $\text{Cr}^{6+}$ の発色がなくなったことを確認して反応終了とした。反応中に亜硝酸ガスの発生はみられなかった。得られた硝酸クロム水溶液の組成は以下の通りで

あった。

[0105] [表15]

Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	40.5%
Cr	8.9%
NO <sub>3</sub>	31.66%
NO <sub>3</sub> /Crモル比	3.00
Cr <sup>6+</sup>	検出されず
シュウ酸(対Cr)	検出されず
TOC(対Cr)	0.1%
Fe	4ppm
Na	12ppm
Ca	2ppm
Mg	検出されず
Si	検出されず
Al	検出されず
Cu	検出されず
Ni	検出されず

[0106] [実施例3-2]

コンデンサー付ガラス製反応容器に、60%クロム酸水溶液280.2g及び水140.0gを入れ、充分攪拌して、40%のクロム酸水溶液とした。還元剤としては98.5%エチレングリコール31.7gに水を121.9g加えた20%のエチレングリコール水溶液を用いた。このエチレングリコール水溶液を1.28g/minの速度で定量ポンプを用いてクロム酸水溶液に添加した。この添加速度は、20%エチレングリコール水溶液153.6gを2時間で添加する速度である。

[0107] エチレングリコール水溶液の添加開始から12分後に67.5%硝酸水溶液470.6gを3.92g/minの速度でエチレングリコール水溶液とは別に添加した。この添加速度は、エチレングリコール水溶液の添加時間と同様に、2時間で硝酸水溶液を添加する速度である。エチレングリコール水溶液添加終了時の、硝酸の理論量a及びエチレングリコールの理論量bの比、a/bは0.9であった。エチレングリコール水溶液の添加終了後、12分後に硝酸水溶液の添加も終了した。その後熟成を30分継続した。このときの温度は105℃であった。熟成後、残存のCr<sup>6+</sup>をチェックし、エチレングリコ



ール水溶液を追加してさらに熟成を継続した。ジフェニルカルバジット法にて $\text{Cr}^{6+}$ の発色がなくなったことを確認して反応終了とした。反応中に亜硝酸ガスの発生はみられなかった。得られた硝酸クロム水溶液の組成は以下の通りであった。

[0108] [表16]

$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	40.6%
Cr	8.87%
$\text{NO}_3$	31.62%
$\text{NO}_3/\text{Cr}$ モル比	2.99
$\text{Cr}^{6+}$	検出されず
シュウ酸(対Cr)	1.1%
TOC(対Cr)	0.2%
Fe	5ppm
Na	16ppm
Ca	2ppm
Mg	検出されず
Si	検出されず
Al	検出されず
Cu	検出されず
Ni	検出されず

[0109] [実施例3-3]

コンデンサー付ガラス製反応槽に、60%クロム酸水溶液70.0kg及び水35.0kgを入れ、充分攪拌して、40%のクロム酸水溶液とした。還元剤としては99.5%メタノール6.8kgに水を29.9kg加えた18%のメタノール水溶液を用いた。このメタノール水溶液を306g/minの速度で定量ポンプを用いてクロム酸水溶液に添加した。この添加速度は、18%メタノール水溶液36.7kgを2時間で添加する速度である。

[0110] メタノール水溶液の添加開始から12分後に、67.5%硝酸水溶液117.6kgを980g/minの速度でメタノール水溶液とは別に添加した。この添加速度は、メタノール水溶液の添加時間と同様に、2時間で硝酸水溶液を添加する速度である。メタノール水溶液添加終了時の、硝酸の理論量a及びメタノールの理論量bの比、a/bは0.9であった。メタノール水溶液の添加終了後、12分後に硝酸水溶液の添加も終了した。その後熟成を30分継続した。このときの温度は105℃であった。熟成後、残存の $\text{Cr}^{6+}$

をチェックし、メタノール水溶液を追加してさらに熟成を継続した。ジフェニルカルバジット法にて $\text{Cr}^{6+}$ の発色がなくなったことを確認して反応終了とした。反応中、コンデンサー下部から凝縮水を50kg抜きとり濃縮を行った。反応終了後、常温まで冷却し、種結晶を投入して一昼夜攪拌を継続した。析出した結晶を遠心分離機で分離し、硝酸クロムの結晶25kgを回収した。得られた結晶はX線回折にて $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ であることが確認された。得られた硝酸クロム結晶の組成は以下の通りであった。

[0111] [表17]

$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	98.9%
Cr	12.86%
$\text{NO}_3$	46.15%
$\text{NO}_3/\text{Cr}$ モル比	3.01
$\text{Cr}^{6+}$	検出されず
シュウ酸(対Cr)	検出されず
TOC(対Cr)	0.1%
Fe	30ppm
Na	8ppm
Ca	2ppm
Mg	検出されず
Si	検出されず
Al	検出されず
Cu	検出されず
Ni	検出されず

[0112] [実施例3-4]

コンデンサー付ガラス製反応容器に、60%液体クロム酸280.2g、水280.2gをいれ、充分攪拌して、30%のクロム酸水溶液とした。還元剤としては98.5%エチレングリコール31.7gに水を60.2g加えた34%のエチレングリコール水溶液を用いた。このエチレングリコールを0.77g/minの速度で定量ポンプを用いてクロム酸水溶液に添加した。この添加速度は、34%エチレングリコール91.9gを2時間で添加する速度である。

[0113] エチレングリコール水溶液の添加開始から12分後に67.5%硝酸392.2gを3.27g/minの速度でエチレングリコール水溶液とは別に添加した。この添加速度は、エ

チレングリコール水溶液の添加時間と同様に、2時間で硝酸を添加する速度である。エチレングリコール水溶液添加終了時の硝酸の理論量a及びエチレングリコールの理論量bの比、 $a/b$ は0.9であった。エチレングリコール水溶液の添加終了後、12分後に硝酸の添加も終了した。その後熟成を30分継続した。このときの温度は105℃であった。熟成後、残存の $\text{Cr}^{6+}$ をチェックし、エチレングリコール水溶液を追加してさらに熟成を継続した。ジフェニルカルバジット法にて $\text{Cr}^{6+}$ の発色がなくなったことを確認して反応終了とした。反応中に亜硝酸ガスの発生はみられなかった。得られた硝酸クロム水溶液の組成は、以下の通りであった。

[0114] [表18]

$\text{Cr(OH)}_{0.5}(\text{NO}_3)_{2.5}$	36.5%
Cr	8.81%
$\text{NO}_3$	26.37%
$\text{NO}_3/\text{Cr}$ モル比	2.51
$\text{Cr}^{6+}$	検出されず
シュウ酸(対Cr)	4.5%
TOC(対Cr)	1.0%
Fe	7ppm
Na	15ppm
Ca	4ppm
Mg	検出されず
Si	検出されず
Al	検出されず
Cu	検出されず
Ni	検出されず

[0115] [比較例3-1]

コンデンサー付ガラス製反応容器に、水を251.6g入れ、更に三酸化クロム168.6gを投入し、充分攪拌して溶解し、40%のクロム酸水溶液とした。還元剤としては97%グルコース39.0gに水を107.2g加えた26%のグルコース水溶液を用いた。このグルコース水溶液を1.22g/minの速度で定量ポンプを用いてクロム酸水溶液に添加した。この添加速度は、26%グルコース水溶液146.2gを2時間で添加する速度である。

[0116] グルコース水溶液の添加開始から12分後に、67.5%の硝酸水溶液470.6gを3.92g/minの速度でグルコース水溶液とは別に添加した。この添加速度は、グルコース水溶液の添加時間と同様に、2時間で硝酸水溶液を添加する速度である。グルコース水溶液添加終了時の、硝酸の理論量a及びグルコースの理論量bの比、a/bは0.9であった。グルコース水溶液の終了後、12分後に硝酸水溶液の添加も終了した。その後熟成を30分継続した。このときの温度は105℃であった。熟成後、残存の $\text{Cr}^{6+}$ をチェックし、グルコース水溶液を追加してさらに熟成を継続した。ジフェニルカルバジット法にて $\text{Cr}^{6+}$ の発色がなくなったことを確認して反応終了とした。反応中に亜硝酸ガスの発生はみられなかった。得られた硝酸クロム水溶液の組成は以下の通りであった。

[0117] [表19]

$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	40.4%
Cr	8.83%
$\text{NO}_3$	31.58%
$\text{NO}_3/\text{Cr}$ モル比	3.00
$\text{Cr}^{6+}$	検出されず
シュウ酸(対Cr)	9%
TOC(対Cr)	2.2%
Fe	5ppm
Na	12ppm
Ca	3ppm
Mg	検出されず
Si	検出されず
Al	検出されず
Cu	検出されず
Ni	検出されず

[0118] [性能評価]

実施例3-1、3-2及び3-4並びに比較例3-1で得られた硝酸クロム水溶液を用いてクロメート処理液を建浴し、亜鉛めっき鋼板のテストピースを浸漬、乾燥してクロメート処理を行った。処理後の光沢の程度を評価した。その結果を以下の表20に示す。表20中、◎は光沢が非常に良好であることを示し、○は光沢が良好であることを示し

、×は光沢が充分でないことを示す。

[0119] [表20]

	クロメート処理
実施例 3 - 1	◎
実施例 3 - 2	◎
実施例 3 - 4	○
比較例 3 - 1	×

[0120] 表20に示す結果から明らかなように、実施例の硝酸クロム水溶液(本発明品)を用いると、クロメート処理による光沢が優れたものになることが判る。

#### 産業上の利用可能性

[0121] 本発明のクロム塩水溶液は、シュウ酸の含有量が微量であり、これを用いて金属の表面処理を行うと、優れた光沢の製品が得られる。また本発明の製造方法によれば、シュウ酸の含有量が極めて少ないクロム塩水溶液が工業的に有利に製造できる。

## 請求の範囲

- [1] シュウ酸の含有量がクロムに対して8重量%以下であることを特徴とするクロム塩水溶液。
- [2] 全有機炭素がクロムに対して4重量%以下である請求の範囲第1項に記載のクロム塩水溶液。
- [3] クロム塩が塩化クロムである請求の範囲第1項に記載のクロム塩水溶液。
- [4] 組成式 $\text{Cr}(\text{OH})_x\text{Cl}_y$  (式中、 $0 < x \leq 2$ 、 $1 \leq y < 3$ 、 $x + y = 3$ ) で表される塩基性塩化クロムを含有する請求の範囲第3項に記載のクロム塩水溶液。
- [5] 20℃での比重が1.35～1.44であり、塩素とクロムとのモル比( $\text{Cl}/\text{Cr}$ )が1以上3未満である請求の範囲第4項に記載のクロム塩水溶液。
- [6] 濃度がCr換算で8.2～14重量%である請求の範囲第4項に記載のクロム塩水溶液。
- [7] 水溶液中の不純物金属イオンが $\text{CrCl}_3$ として40重量%換算あたり $\text{Na} \leq 30\text{ppm}$ 、 $\text{Fe} \leq 20\text{ppm}$ である請求の範囲第3項に記載のクロム塩水溶液。
- [8] Crと結合していないフリーの塩素イオンを実質的に含まない請求の範囲第3項に記載のクロム塩水溶液。
- [9] クロム塩が、組成式 $\text{Cr}(\text{H}_{3-3/n}\text{PO}_4)_n$  (式中、 $n$ は $2 \leq n \leq 3$ の数を示す) で表されるリン酸クロムである請求の範囲第1項に記載のクロム塩水溶液。
- [10] 水溶液中の不純物金属イオンが $\text{Na} \leq 30\text{ppm}$ 、 $\text{Fe} \leq 20\text{ppm}$ である請求の範囲第9項に記載のクロム塩水溶液。
- [11] 水溶液中の不純物陰イオンが $\text{Cl} \leq 10\text{ppm}$ 、 $\text{SO}_4 \leq 100\text{ppm}$ である請求の範囲第9項に記載のクロム塩水溶液。
- [12] クロム塩が、硝酸クロムである請求の範囲第1項に記載のクロム塩水溶液。
- [13] 水溶液中の不純物金属イオンが $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ として40重量%換算あたり $\text{Na} \leq 30\text{ppm}$ 、 $\text{Fe} \leq 20\text{ppm}$ である請求の範囲第12項に記載のクロム塩水溶液。
- [14] Crと結合していないフリーの硝酸イオンを実質的に含まない請求の範囲第12項に記載のクロム塩水溶液。
- [15] 請求の範囲第3項に記載のクロム塩水溶液の製造方法であって、

クロム酸水溶液に、反応の第一段階として、一価アルコール又は二価アルコールからなる有機還元剤を添加してクロム酸の一部を先行して還元し、次いで、塩酸と該有機還元剤とを混合して添加し、反応を完結させることを特徴とするクロム塩水溶液の製造方法。

- [16] 一価アルコール又は二価アルコールがメタノール、エチレングリコール又はトリメチレングリコールである請求の範囲第15項に記載の製造方法。
- [17] 塩酸を、クロム酸に対して、1モル当量以上3モル当量以下で添加する請求の範囲第15項に記載の製造方法。
- [18] 請求の範囲第9項に記載のクロム塩水溶液の製造方法であって、  
クロム酸水溶液に、リン酸並びに一価アルコール及び二価アルコールから選ばれる少なくとも1種の有機還元剤を添加することを特徴とするクロム塩水溶液の製造方法。  
。
- [19] クロム酸水溶液にリン酸を混合し、次いで有機還元剤を添加する請求の範囲第18項に記載の製造方法。
- [20] 請求の範囲第12項に記載のクロム塩水溶液の製造方法であって、  
クロム酸水溶液に、硝酸と有機還元剤とを別々に且つ同時に添加することを特徴とするクロム塩水溶液の製造方法。
- [21] クロム酸を硝酸クロムに転換するのに要する硝酸の理論量を $a$ 、クロム酸を還元するのに要する有機還元剤の理論量を $b$ としたとき、 $a < b$ の関係となるように硝酸と有機還元剤と添加する請求の範囲第20項に記載の製造方法。
- [22] 有機還元剤が、一価アルコール又は二価アルコールである請求の範囲第20項に記載の製造方法。
- [23] シュウ酸含有量がクロムに対して2重量%以下であることを特徴とするクロム塩結晶。  
。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017353

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C01G37/14, C23C22/27, C23C22/30, C01B25/37

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C01G1/00-57/00, C23C22/00-22/86, C01B25/37

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 01-176227 A (The Nippon Chemical	1-8, 15-17
X	Industrial Co., Ltd.),	23
Y	12 July, 1989 (12.07.89),	9-14, 18-22
	Claims; description, page 1, lower right	
	column, line 10 to page 3, lower right column,	
	line 6	
	(Family: none)	
X	JP 01-176228 A (The Nippon Chemical	1-8, 15-17
X	Industrial Co., Ltd.),	23
Y	12 July, 1989 (12.07.89),	9-14, 18-22
	Claims; description, page 2, upper left	
	column, line 15 to page 3, lower right	
	column, line 20; examples	
	(Family: none)	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
21 February, 2005 (21.02.05)Date of mailing of the international search report  
05 April, 2005 (05.04.05)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017353

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 02-124721 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 14 May, 1990 (14.05.90), Claims; description, pages 2 to 4 (Family: none)	1-8, 23 9-22
X A	JP 60-180919 A (Toyo Soda Manufacturing Co., Ltd.), 14 September, 1985 (14.09.85), Claims; description, pages 2 to 3 (Family: none)	1-8, 23 9-22
X X Y	JP 2002-339082 A (Nippon Denko Kabushiki Kaisha), 27 November, 2002 (27.11.02), Claims; description, pages 2 to 4 (Family: none)	1-2, 12-14 20-23 3-11, 15-19
X X Y Y	JP 09-195062 A (Kobe Steel, Ltd.), 29 July, 1997 (29.07.97), Claims; description, pages 2 to 5 (Family: none)	1-2, 9-11 18-19, 23 3-8, 12-17 20-22

<b>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</b> Int. C17 C01G37/14、C23C22/27、C23C22/30、C01B25/37			
<b>B. 調査を行った分野</b> 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. C17 C01G1/00-57/00 C23C22/00-22/86、C01B25/37			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
<b>C. 関連すると認められる文献</b>			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X X Y	JP 01-176227 A (日本化学工業株式会社) 1989. 07. 12 特許請求の範囲、明細書第1頁右下欄第1 0行~第3頁右下欄第6行 (ファミリーなし)	1-8, 15-17, 23 9-14, 18-22	
X X Y	JP 01-176228 A (日本化学工業株式会社) 1989. 07. 12 特許請求の範囲、明細書第2頁左上欄第1 5行~第3頁右下欄第20行、実施例 (ファミリーなし)	1-8, 15-17, 23 9-14, 18-22	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 21. 02. 2005		国際調査報告の発送日 05. 4. 2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 廣野 知子 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 02-124721 A (日本化学工業株式会社) 1990.05.14 特許請求の範囲、明細書第2頁～第4頁 (ファミリーなし)	1-8, 23 9-22
X A	JP 60-180919 A (東洋曹達工業株式会社) 1985.09.14 特許請求の範囲、明細書第2頁～第3頁 (ファミリーなし)	1-8, 23 9-22
X X Y	JP 2002-339082 A (日本電工株式会社) 2002.11.27 特許請求の範囲、明細書第2頁～第4頁 (ファミリーなし)	1-2, 12-14, 20-23 3-11, 15-19
X X Y Y	JP 09-195062 A (株式会社神戸製鋼所) 1997.07.29 特許請求の範囲、明細書第2頁～第5頁 (ファミリーなし)	1-2, 9-11, 18-19, 23 3-8, 12-17, 20-22